

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005022

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-079693
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 4 年 3 月 1 9 日

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 0 7 9 6 9 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 7 9 6 9 3

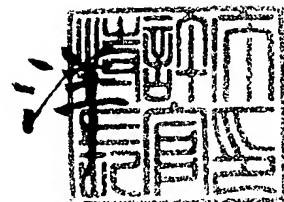
出 願 人
Applicant(s):

宇部興産株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	YT04301AB1
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01M 10/40
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内
【氏名】	安部 浩司
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内
【氏名】	牛越 由浩
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内
【氏名】	伊藤 晶和
【特許出願人】	
【識別番号】	000000206
【氏名又は名称】	宇部興産株式会社
【代表者】	常見 和正
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	012254
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液として、第 3 級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が 0.5 重量%以下である *tert*-アルキルベンゼン化合物が含有されることを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】

前記 *tert*-アルキルベンゼン化合物が、*tert*-ブチルベンゼン、*tert*-ペンチルベンゼン、1,3-ジ-*tert*-ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 3】

正極、負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液として、第 3 級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が 0.5 重量%以下である *tert*-アルキルベンゼン化合物が含有されることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】

アルキル化反応による *tert*-アルキルベンゼン化合物の製造方法において、アルキル化反応後に副生成物として含有される第 3 級炭素を有するアルキルベンゼン化合物を光ハロゲン化処理した後、精製処理を行うことを特徴とする高純度の *tert*-アルキルベンゼン化合物の製造方法。

【請求項 5】

前記第 3 級炭素を有するアルキルベンゼン化合物の含有量が 0.5 重量%以下である請求項 4 記載の高純度の *tert*-アルキルベンゼン化合物の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池のサイクル時や高温保存時の分解ガスの抑制などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる高純度 *tert*-アルキルベンゼン化合物を含有するリチウム二次電池用非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。さらに、本発明のリチウム二次電池用非水電解液の添加剤として使用することが出来る高純度の *tert*-アルキルベンゼン化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性や安全性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

例えば、特許文献1には、トリメリット酸エステル、フタル酸エステル等の芳香族エステル類や、トルエンやブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類を含有させることにより安全性に優れた有機電解液二次電池が提供できることが開示されている。しかし、これらの化合物を詳細に検討した結果、サイクル特性の面ではさらに改善が求められるものであり、特に充電電位が4.2V以上の高電圧、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池では、サイクル特性や高温保存特性が十分ではなく、更にはガス発生による電池の膨れが大きいなどの課題を有していた。

そこで、本発明者らは、さらに詳細な検討を重ねたところ、*tert*-アルキルベンゼン化合物が優れたサイクル特性を有することを見出したが、高電圧、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池では、優れたサイクル特性を発現できないことがあり、その解明に注力した。その結果、*tert*-アルキルベンゼン化合物中の不純物ではないかと考えて課題解決をはかった。

【0004】

従来、*tert*-アルキルベンゼン化合物の製造法として、例えば *tert*-ペンチルベンゼンの場合、(1)ベンゼンとハロゲン化イソアミルと酸触媒の存在下に反応させる方法（非特許文献1）、(2)ベンゼンとイソアミレンとを酸触媒の存在下に反応させる方法（非特許文献2）、(3)アルカリ触媒存在下にクメンとエチレンとを反応させる方法（特許文献2）が知られている。

しかしながら、従来の合成方法で得られた *tert*-アルキルベンゼン化合物には、第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が不純物としてかなり多く含有されるものであった。特に、高純度な前記ハロゲン化アルキルや高純度な前記イソアルキレンを使用することは難しく、例え高純度な原料で反応を行っても、副反応として第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物の生成は避けられないのが本反応の実情である。特に、*tert*-アルキルベンゼン化合物と沸点が近い第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物は、一旦生成してしまうと、工業的に分離精製することが困難になってしまい、しかも分離精製処理により大幅に反応収率が低下するという問題点を有する。

そこで、鋭意検討した結果、高純度の *tert*-アルキルベンゼン化合物を高収率で得られることを見出した。さらに、この高純度の *tert*-アルキルベンゼン化合物を非水

電解液に含有させることによりサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供できることを見出した。

【0005】

【特許文献2】特開平10-275632号公報

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 74, 292 (1952)

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc., 78, 2000 (1956)

【特許文献3】米国特許第4179472公報明細書

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、充電電位が4.2V以上の高電圧、高エネルギー密度を有する電池において、安全性を向上させると同時に、サイクル特性や高温保存特性を維持させ、ガス発生による電池の膨れを抑制した優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液として、第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が0.5重量%以下であるtert-アルキルベンゼン化合物が含有されることを特徴とする非水電解液に関する。

また、本発明は、正極、負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液として、第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が0.5重量%以下であるtert-アルキルベンゼン化合物が含有されることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

さらに、本発明は、アルキル化反応によるtert-アルキルベンゼン化合物の製造方法において、アルキル化反応後に不純物として含有される第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物を光ハロゲン化処理した後、精製処理を行うことを特徴とする高純度のtert-アルキルベンゼン化合物の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、電池の安全性と同時に、サイクル特性や高温保存特性、更にはガス発生による電池の膨れを抑制したリチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

アルキル化反応によるtert-アルキルベンゼン化合物は、前記非特許文献1、2に記載された製造方法により、粗tert-アルキルベンゼン化合物を製造することができる。

【0010】

本発明では、前記した方法により得られた粗tert-アルキルベンゼン化合物について、ハロゲン（例えば臭素）を加えて、光源を使った光ハロゲン化反応することにより、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチルベンゼンなどのtert-アルキルベンゼン化合物中に、不純物として含まれる前記tert-アルキルベンゼン化合物と沸点が近接している第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物のベンゼン環の隣の炭素原子（第3級炭素）に選択的に反応し、ハロゲンが付加され前記tert-アルキルベンゼン化合物よりも高沸点の化合物が生成される。この反応液を精密蒸留などの一般的な精製処理を行うことにより、前記第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物をほとんど含まない高純度tert-アルキルベンゼン化合物が高収率で得られる。この高純度tert-アルキルベンゼン化合物を添加剤とする非水電解液を用いたリチウム二次電池は、極めて優れたサイクル特性や保存特性を有している。

【0011】

本発明で用いられる光源としては、水銀ランプ、ハロゲンランプ、UVランプを使用す

ることができる。また、反応圧力は、常圧、加圧、減圧、いずれの方法も使用することができる。

【0012】

本発明の前記光ハロゲン化反応に使用するハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を用いることができ、中でも臭素が好ましい。ハロゲンの使用量はtert-アルキルベンゼン化合物中に含まれる第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物量に対して、等モル～5倍モルが好ましく、等モル～3倍モルが更に好ましい。ハロゲン量が等モルより少ないと、未反応の第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が残ってしまう。また、5倍モル以上になると、余剰な前記ハロゲンを除去しなければならず、無駄になってしまう。

【0013】

前記光ハロゲン化反応で使用されるハロゲンは、臭素やヨウ素は滴下したり、フッ素や塩素は不活性ガスで希釈して用いても良い。また、臭素やヨウ素の中に粗tert-ブチルベンゼン化合物を加えても、粗tert-ブチルベンゼン化合物の中に、臭素やヨウ素を加えても、特に加え方は限定されない。

【0014】

前記光ハロゲン化反応における反応温度は、通常、 -20°C ～ 165°C 、好ましくは 10°C ～ 120°C 、最も好ましくは 40°C ～ 80°C である。また、反応は基本的に瞬時に完結するが、反応液中の余剰な前記ハロゲンやハロゲン化水素などのハロゲン化合物の除去のために、通常、1時間～24時間、好ましくは5時間～12時間反応を継続することが好ましい。

【0015】

本発明の反応中に発生したハロゲン化水素の除去方法は、(1)不活性ガスでバブリングする、(2)無機塩基化合物、(3)金属アルコキサイド、(4)アミン類などの塩基性を示す有機化合物を挙げることができる。その具体例を以下に示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。(2)無機塩基化合物としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウムなどが挙げられ、(3)金属アルコキサイドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムn-プロポキシド、ナトリウムi-プロポキシド、ナトリウムn-ブトキシド、ナトリウムtert-ブトキシドなどが挙げられ、ナトリウムの代わりにリチウム、カリウム、カルシウム、アルミニウムなどを用いた金属アルコキサイド類でも良い。(4)アミン類としては、鎖状のアミン類としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどが挙げられ、環状のアミン類としてはピリジン、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどが挙げられる。これらは、水またはアルコールなどの溶媒と混合して使用することができる。また、前記ハロゲン化水素を除去する際の温度は、危険でなければ特に限定されない。

【0016】

本発明の光ハロゲン化反応後のtert-ブチルベンゼン化合物は、精密蒸留を行うことが好ましい。具体的には、常圧または減圧下に、理論段数2～100段の精密蒸留塔を用いることが好ましく、還流比は2～50が好ましい。また、光ハロゲン化反応前の原料となる粗tert-ブチルベンゼン化合物も同様に、前記蒸留条件で蒸留した後に光ハロゲン化反応を行うことが好ましい。

【0017】

前記第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物としては、イソプロピルベンゼン、イソブチルベンゼン、1,2-ジメチルプロピルベンゼン、1-tert-ブチル-3-イソプロピルベンゼン、1,2-ジメチルインダン、1,3-ジメチルインダンから選ばれた少なくとも1種が挙げられ、特に鎖状のアルキルベンゼン化合物がサイクル特性を低減させているものと考えられる。

【0018】

前記tert-アルキルベンゼン化合物としては、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン、1,4-ジ-tert-ブチルベンゼン、4-フルオロ-tert-ブチルベンゼン、4-tert-ブチルフェニル、1,3-ジ-tert-ペンチルベンゼン、1,4-ジ-tert-ペンチルベンゼン、1-tert-ブチル-4-tert-ペンチルベンゼンが挙げられるが、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0019】

前記高純度tert-アルキルベンゼン化合物に含有される第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物の含有量は、0.5重量%以下が好ましく、0.3重量%以下が更に好ましく、0.1重量%以下が最も好ましい。

【0020】

また、本発明では、非水溶媒に電解質が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液として、第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が0.5重量%以下であるtert-アルキルベンゼン化合物が含有されることにより、特に高電圧、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池において、サイクル特性に優れた電池を提供できる。

【0021】

前記非水電解液中に含まれる非水溶媒としては、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類が好適に用いられる。

【0022】

前記環状カーボネート類として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも2種がより好ましく、特に、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネートが含有されていることが最も好ましい。

【0023】

前記鎖状カーボネート類として、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)、ジブチルカーボネート(DBC)などのアルキル基を有する鎖状カーボネート類が挙げられる。但し、アルキル基部分は、直鎖状または分枝状のいずれであっても構わない。

【0024】

前記非水電解液中に含まれる前記環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との含有割合は、容量比として、20:80~40:60とすることが必要であり、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との容量比が40:60を超えて環状カーボネートの容量が過度に多い電解液組成の場合、円筒電池や角型電池のような高容量または高エネルギー密度の電池、とりわけ、電極材料層の密度が高い電極を用いた円筒電池や角型電池においては、高粘度の悪影響を受け、電池内に十分電解液が浸透し難いために、満足なサイクル維持率を発現することができない。また、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との容量比が20:80よりも少ない環状カーボネートの容量が過度に少ない電解液組成の場合、伝導度が低くなり、満足なサイクル維持率を発現することができない。したがって、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート類と前記鎖状カーボネート類との容量比は、20:80~40:60、好ましくは20:80~35:65とするのがよい。

【0025】

特に前記鎖状カーボネートのうち、粘度が低くなるようにジメチルカーボネートやメチルエチルカーボネートのようなメチル基を含有する鎖状カーボネートを使用することが好ましく、中でも、粘度が低く、-20℃でも液体であり、沸点が100℃以上である非対

称な鎖状カーボネートのメチルエチルカーボネートを使用することが好ましい。更には、鎖状カーボネートのうち、非対称な鎖状カーボネートであるメチルエチルカーボネートと、対称な鎖状カーボネートであるジメチルカーボネートおよび／またはジエチルカーボネートとの容量比は、100:0~51:49であることが好ましく、100:0~70:30がより好ましい。

【0026】

また、本発明において、該非水電解液中に少なくとも2種の環状カーボネート類および第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が0.5重量%以下であるtert-アルキルベンゼン化合物を含有させることが特に好ましく、これらの相互作用により、電池のサイクル特性や高温保存特性、更にはガス発生による電池の膨れを抑制した優れたリチウム二次電池を実現することができる。

【0027】

前記非水電解液中に含まれる高純度tert-アルキルベンゼン化合物の含有量は、該非水電解液に対して0.1重量%~10重量%が好ましく、0.5重量%~5重量%が更に好ましく、1重量%~3重量%が最も好ましい。

【0028】

本発明の電解液は、例えば、前記環状カーボネート類と前記鎖状カーボネート類を含む非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物が0.5重量%以下であるtert-アルキルベンゼン化合物を溶解することにより得られる。

【0029】

また、本発明の非水電解液に、例えば、空気や二酸化炭素を含ませることにより、電解液の分解によるガス発生抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。

【0030】

本発明において、非水電解液中に二酸化炭素または空気を含む（溶解）させる方法としては、（1）予め非水電解液を電池内に注液する前に空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含有させる方法、（2）注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含有させる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせて使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点-40℃以下であることが好ましく、露点-50℃以下であることが特に好ましい。

【0031】

本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0032】

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$) などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。以上のように、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、のような充電終了後の開回路電圧がLi基準で4.3V以上を示すリチウム複合金属酸化物であり、正極材料として最も好ましくは、CoやNiを含有するリチウム複合金属酸化物を用いることであり、リチウム複合金属酸化物の一部が他元素で置換されていても良い。例えば、 LiCoO_2 のCoの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cuなどで置換されていても良い。

【0033】

正極の導電剤として、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば何でも良い。例えば

、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チェンネルブラック、ファーンズブラック、ランブブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類を適宜混合して用いても良い。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10重量%が好ましく、特に、2～5重量%が好ましい。

【0034】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に所延して、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0035】

負極（負極活物質）としては、リチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用され、例えば、リチウム金属やリチウム合金、および炭素材料（熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維）、スズやスズ化合物、ケイ素やケイ素化合物が使用される。炭素材料においては、特に、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が0.340nm以下であることが好ましく、0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有するグラファイト類を使用することがより好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0036】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。また、電池用セパレータは単層多孔質フィルム及び積層多孔質フィルムのいずれの構成であっても良い。本発明で使用される電池用セパレータは、製造条件によっても異なるが、透気度が50～1000秒/100ccが好ましく、100～800秒/100ccがより好ましく、300～500秒/100ccが最も好ましい。透気度が高すぎるとリチウムイオン伝導性が低下するために電池用セパレータとしての機能が十分でなく、低すぎると機械的強度が低下するので上記範囲とするのが好ましい。また、空孔率は30～60%が好ましく、35～55%がより好ましく、40～50%が最も好ましい。特に空孔率をこの範囲とすると、電池の容量特性が向上するので好ましい。さらに、電池用セパレータの厚みはできるだけ薄い方がエネルギー密度を高くできるため好ましいが、機械的強度、性能等の両面から5～50μmが好ましく、10～40μmがより好ましく、15～25μmが最も好ましい。

【0037】

本発明においては、有効な添加剤の効果を得るために、電極材料層の密度が重要である。特に、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は3.2～4.0g/cm³が好ましく、更に好ましくは3.3～3.9g/cm³、最も好ましくは3.4～3.8g/cm³である。正極合剤密度が4.0g/cm³を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は1.3～2.0g/cm³、更に好ましくは1.4～1.9g/cm³、最も好ましくは1.5～1.8g/cm³の間である。負極合剤層の密度が2.0g/cm³を超えて大きくなると、実質上、作製

が困難となる。

【0038】

また、本発明における好適な前記正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、 $30 \sim 120 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 70 \mu\text{m}$ である。電極材料層の厚みが好適な前記範囲より薄いと、電極材料層での活物質量が低下するために電池容量が小さくなる。一方、その厚さが前記範囲より厚いと、サイクル特性やレート特性が低下するので好ましくない。

【0039】

また、リチウム二次電池の構成は特に限定されるものではなく、正極、負極、多孔膜セパレータおよび電解液を有するコイン電池や円筒型電池、角型電池、積層型電池などが一例として挙げられる。中でも、円筒型電池、角型電池が好ましい。

【0040】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が 4.2 V より大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が 4.3 V 以上のような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、 2.5 V 以上とすることができ、さらに 2.8 V 以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常 $0.1 \sim 3 \text{ C}$ の定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、 -40°C 以上で充放電することができるが、好ましくは 0°C 以上である。また、 100°C 以下で充放電することができるが、好ましくは 80°C 以下である。

【0041】

本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガasketなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種）を備えつけていることが好ましい。

【0042】

本発明におけるリチウム二次電池は必要に応じて複数本を直列および／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび／または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路（各電池および／または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。

【0043】

本発明のリチウム二次電池が使用される機器は、携帯電話、ノートパソコン、PDA、ビデオムービー、コンパクトカメラ、ヒゲソリ、電動工具、自動車などに使用されることが好ましい。特に、充電電流が 0.5 A 以上になる機器は、本発明のリチウム二次電池との組み合わせにより信頼性が向上するので好ましい。

【実施例】

【0044】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0045】

実施例A-1

非特許文献1の記載にしたがって、合成、蒸留して、粗tert-ベンチルベンゼン（比較例X-1）を得た。3Lフラスコに粗tert-ベンチルベンゼン 2.0 kg （ 13.5 mol ）を仕込み、液中に窒素ガスを 0.05 L/min でバブリングしながら攪拌し続け、光源として、 300 W のハロゲンランプを使用し、臭素 106 g （ 0.66 mol ）を $55^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ で60分かけて滴下した。この時、反応中に発生するHBrガスは、2時間かけて 0.1 L/min で窒素ガスを反応液にバブリングしながら系外に排出し、中和処理した。この反応液の温度を 30°C まで冷却した後、28重量%ナトリウムメトキシド／メタノール溶液 71.5 g （ 0.37 mol ）を30分かけて滴下し、30分攪

拌して中和処理した後、析出したNaBrをろ別分離した。そのろ液2.15kgを理論段数10段の蒸留装置にて、圧力20torr、還流比2で精密蒸留して、80%主留分としての精tert-ベンチルベンゼン1.6kgを得た。精tert-ベンチルベンゼン（実施例A-1）の分析値を表1に示す。

第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物の含有量は、試料をガスクロマトグラフィー（SHIMADZU製GC-14B、カラム：HR-1701、ディテクター：FID）を用い、インジェクション温度230℃、ディテクター温度200℃、50℃で5分保持後、10℃/分で180℃まで昇温し、15分間保持して測定した。各化合物の含有量は、内部標準法にて定量した。

水分量の測定は、カールフィッシャー法により行った。

また、全ハロゲン量の測定は、以下の方法で行った。すなわち、試料（粗tert-ベンチルベンゼンまたは精tert-ベンチルベンゼン）を酸水素炎燃焼処理して、気体を炭酸ナトリウム水溶液に吸収させ、吸収液中の塩素イオンや臭素イオンをイオンクロマトで測定した。

【0046】

実施例B-1

粗tert-ベンチルベンゼン（市販品；東京化成品）（比較例Y-1）を蒸留して用いたほかは、実施例A-1と同様にして製造した。得られた精tert-ベンチルベンゼン（実施例B-1）の分析値を表1に示す。実施例A-1と実施例B-1を比較して分かるように、市販品と非特許文献1記載の方法により得られたtert-ベンチルベンゼンとは、第3級炭素を有するアルキルベンゼン化合物の種類が異なることが分かった。この理由は、合成法の違いによるものと考えられる。

【0047】

実施例B-2

粗tert-ブチルベンゼン（東京化成品）（比較例Y-2）を用いたほかは、実施例B-1と同様にして製造した。得られた精tert-ブチルベンゼン（実施例B-2）の分析値を表1に示す。

【0048】

実施例B-3

粗1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン（東京化成品）（比較例Y-3）を用いたほかは、実施例B-1と同様にして製造した。得られた精1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン（実施例B-3）の分析値を表1に示す。

【0049】

実施例C-1

（非水電解液の調製）

EC：ビニレンカーボネート（VC）：MEC（容量比）=28：2：70の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに実施例A-1の精tert-ベンチルベンゼンを非水電解液に対して3重量%となるように加えた。

【0050】

（リチウム二次電池の作製および電池特性の測定）

LiCoO₂（正極活物質）を90重量%、アセチレンブラック（導電剤）を5重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチルー2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調製した。格子面（002）の面間隔（d₀₀₂）が0.335nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛（負極活物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチルー2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリエチレンからなる微多孔性フィルムのセパレータ（厚さ20μm）を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点-60℃の二酸化炭素を電池内に含有させ

て18650サイズの円筒電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置（PTC素子）を設けた。この時、正極の電極密度は、 3.5 g/cm^3 であり、負極の電極密度は 1.6 g/cm^3 であった。正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は $70\text{ }\mu\text{m}$ であり、負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この18650電池を用いて、サイクル試験するために、高温（ 45°C ）下、 2.2 A （ 1 C ）の定電流で 4.3 V まで充電した後、終止電圧 4.3 V として定電圧下に合計3時間充電した。次に 2.2 A （ 1 C ）の定電流下、終止電圧 3.0 V まで放電し充放電を繰り返した。初期放電容量（ mAh ）は、実施例A-1の精tert-ペンチルベンゼンを添加せず、その代わりに比較例X-1の粗tert-ペンチルベンゼンを非水電解液に対して3重量%添加した $1\text{ M LiPF}_6 + \text{EC/VC/MEC}$ （容量比） $= 28/2/70$ を電解液として用いた場合（比較例Z-1）と比較して同等であった。100サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.1%であった。また、100サイクル後のガス発生量は、比較例X-1を使用したときと比較して明らかに少ないことが分かった。18650電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

【0051】

実施例C-2～実施例C-4

実施例B-1～実施例B-3の精tert-アルキルベンゼンを非水電解液に対して、3重量%使用したほかは実施例C-1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および100サイクル後の放電容量維持率を表2に示す。

【0052】

実施例C-5

実施例A-1の精tert-アルキルベンゼンを非水電解液に対して、1重量%使用したほかは実施例C-1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および100サイクル後の放電容量維持率を表2に示す。

【0053】

比較例Z-1

比較例X-1の粗tert-ペンチルベンゼンを非水電解液に対して、3重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および100サイクル後の放電容量維持率を表2に示す。

【0054】

比較例Z-2～比較例Z-4

比較例Y-1～比較例Y-3の粗tert-アルキルベンゼンを非水電解液に対して、3重量%使用したほかは実施例1と同様に円筒型電池を作製した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および100サイクル後の放電容量維持率を表2に示す。

【0055】

【表 1】

実施例	tert-アルキルベンゼン化合物	第3級炭素を含有する アルキルベンゼン化合物 (%)	純度 (%)	水分 (ppm)	ハロゲン (ppm)
A-1	tert-ペンチルベンゼン (合成品1)	1,2-ジメチルプロピルベンゼン(0.05) ジメチルインダン(<0.01)	>99.9	20	<40
B-1	tert-ペンチルベンゼン (東京化成品)	イソプロピルベンゼン(0.05) ジメチルインダン(<0.01)	>99.9	20	<30
B-2	tert-ブチルベンゼン (東京化成品)	イソブチルベンゼン(0.05)	>99.9	20	<40
B-3	1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン (東京化成品)	1-tert-ブチル-3-イソプロピルベンゼン(0.08)	99.7	20	<40
比較例					
X-1	tert-ペンチルベンゼン (合成品1)	1,2-ジメチルプロピルベンゼン(3.1) ジメチルインダン(0.4)	95.9	150	<40
Y-1	tert-ペンチルベンゼン (東京化成品)	イソプロピルベンゼン(1.3) ジメチルインダン(0.4)	98.1	120	<10
Y-2	tert-ブチルベンゼン (東京化成品)	イソブチルベンゼン(0.8)	98.6	150	<40
Y-3	1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン (東京化成品)	1-tert-ブチル-3-イソプロピルベンゼン(1.6)	97.8	150	<40

【0056】

【表 2】

実施例	tert-アルキル ベンゼン化合物	添加量 (重量%)	電解液組成(容量比)	100サイクル 放電容量 維持率(%)
C-1	A-1	3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	92.1
C-2	B-1	3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	91.7
C-3	B-2	3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	91.1
C-4	B-3	3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	90.7
C-5	A-1	1	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	91.4
比較例				
Z-1	X-1	3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	87.2
Z-2	Y-1	3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	87.4
Z-3	Y-2	3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	85.2
Z-4	Y-3	3	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC=28/2/70	86.4

【0057】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は円筒電池に関するものであるが、本発明は角型電池、コイン電池またはラミネート式電池にも適用される。

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

YANAGAWA, Yasuo
Mitsuya-Yotsuya Building 8th Floor, 2-14, Yotsuya,
Shinjuku-ku, Tokyo
1600004
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 18 May 2005 (18.05.2005)	
Applicant's or agent's file reference YY8301	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP05/005022	International filing date (day/month/year) 18 March 2005 (18.03.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 19 March 2004 (19.03.2004)
Applicant	UBE INDUSTRIES, LTD. et al

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 March 2004 (19.03.2004)	2004-079693	JP	28 April 2005 (28.04.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Authorized officer

Hammouda Abdessalem

Facsimile No. +41 22 338 90 90
Telephone No. +41 22 338 7119